

**Rheniumtrichloriddioxid,  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ \*\***

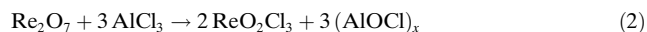
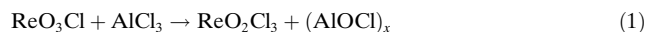
Joanna Supel und Konrad Seppelt\*

Rhenium(VII) ist weit verbreitet, z. B. in  $\text{ReO}_4^-$  und  $\text{ReF}_7$ . In binären Verbindungen mit Chlor wird hingegen maximal  $\text{ReCl}_5$  gebildet, und ein postuliertes  $\text{ReCl}_6$  hat sich ebenfalls nur als  $\text{ReCl}_5$  herausgestellt.<sup>[1,2]</sup> Die Oxidationsstufe 6 tritt allerdings in der ternären Verbindung  $\text{ReOCl}_4$  auf.<sup>[3]</sup> Die einzige bisher bekannte Rhenium(VII)-Chlor-Verbindung war  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ , das sich nach mehreren Methoden auch in größeren Mengen herstellen lässt.<sup>[4,5]</sup> Eine chlorreichere Verbindung wäre  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ ; interessanterweise waren aber bisher keine Beispiele für die Elementkombination  $\text{AO}_2\text{Cl}_3$  ( $\text{A}$  = Nichtmetall oder Metall) bekannt, im Unterschied zu den entsprechenden Oxidfluoriden der Formel  $\text{AO}_2\text{F}_3$  ( $\text{A}$  = Cl, I, Re, Os, Tc).

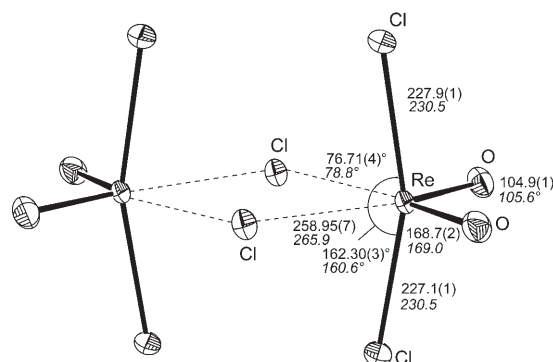
Schon in den 1930er Jahren gab es – nach jetzigem Kenntnisstand erfolglos – Versuche zur Synthese von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ ; so wollte man z. B. Rhenium durch  $\text{O}_2/\text{Cl}_2$  in  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  überführen.<sup>[6]</sup> Die Eigenschaften des damals erhaltenen Produkts lassen sich allerdings nicht mit denen von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ , das wir hier präsentieren werden, in Einklang bringen. Auch die Ergebnisse einer Arbeit von 1974, in der von der Umsetzung von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  mit  $\text{ReOCl}_4$ ,  $\text{WOCl}_4$  oder  $\text{MoOCl}_4$  berichtet wurde und bei der ein  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  durch Vakuumsublimation abgetrennt werden sollte,<sup>[7]</sup> können von uns nicht bestätigt werden. Wir versuchten, die aussichtsreichste Variante zu reproduzieren, nämlich die Reaktion von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  mit  $\text{WOCl}_4$ . Dabei erhielten wir in der Tat ein wie damals beschriebenes rotbraunes Sublimat, das aber kristallographisch eindeutig als  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$  charakterisiert wurde,<sup>[8]</sup> siehe auch Lit. [9]. Schon die Reaktionsbedingungen, ein mehrstündiges Erhitzen auf 100 oder 180 °C, sind mit den Eigenschaften des von uns hergestellten  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  nicht zu vereinbaren, da sich dieses bereits bei tieferen Temperaturen zersetzt.

Im Rahmen von Versuchen,  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  durch Chloridabstraktion in ein weitgehend unkoordiniertes  $\text{ReO}_3^{+}$ -Ion zu überführen, setzten wir  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  mit  $\text{AlCl}_3$  um [Gl. (1)]. Bereits 1979 war diese Umsetzung von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  mit  $\text{AlCl}_3$  durchgeführt worden, damals hatte man aber nur ein Addukt  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3$  elementaranalytisch nachweisen können.<sup>[10]</sup> Wir stellten nun eine langsame Umsetzung in  $\text{CFCl}_3$ -Lösung

bei Raumtemperatur unter Bildung einer orangefarbenen Lösung ( $\text{ReO}_3\text{Cl}$  ist farblos,  $\text{AlCl}_3$  nahezu unlöslich) fest. Bei erhöhter Temperatur wurde  $\text{ReOCl}_4$  gebildet, erkennbar an der intensiv dunkelroten Farbe. Alternativ wurde auch  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit  $\text{AlCl}_3$  umgesetzt [Gl. (2)]. Der Einsatz von  $\text{BCl}_3$  anstelle von  $\text{AlCl}_3$  erwies sich als vorteilhaft, da die Reaktion dann homogen und lösungsmittelfrei verlief und das  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  direkt aus überschüssigem  $\text{BCl}_3$  auskristallisierte [Gl. (3)]. Die orangefarbenen Lösungen enthielten  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  sowie kleine Mengen an  $\text{ReOCl}_4$ . Die Reinigung erfolgte durch fraktionierende Kristallisation.



Die groben Kristalle des orangefarbenen  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  lassen sich leicht von den dunkelroten Nadeln des  $\text{ReOCl}_4$  und seiner Addukte sowie den farblosen Plättchen des  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  unterscheiden. Der Kristallstrukturanalyse zufolge ist  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  ein chlorverbrücktes, cyclisches Dimer (Abbildung 1). Das Molekül ist fast perfekt  $D_{2h}$ -symmetrisch. Die



**Abbildung 1.** Molekülstruktur des  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ -Dimers, ORTEP-Darstellung (Schwingungsellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände in pm, berechnete Werte kursiv.

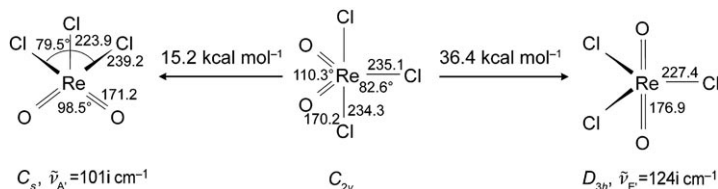
*cis*-Anordnung der beiden doppelt an ein Rheniumatom gebundenen Sauerstoffatome ist typisch für Dioxoverbindungen von Übergangsmetallen. Terminale Chloratome vervollständigen die (verzerrt) oktaedrische Umgebung der Rheniumatome. Der Schmelzpunkt von 35–38 °C wird ohne Zersetzung erreicht, erst bei weiterem Erwärmen zersetzt sich die Verbindung unter Dunkelfärbung. Ein einheitlicher Siedepunkt wird nicht beobachtet. Auch bei längerer Aufbewahrung bei Raumtemperatur wird die zunehmende Bildung von  $\text{ReOCl}_4$  beobachtet.

Die Schwingungsspektren der Verbindung sind im Einklang mit der  $D_{2h}$ -Molekülstruktur und damit dem Alternativverbot. Struktur und Schwingungsspektren können mithilfe von Dichtefunktionalrechnungen gut reproduziert werden.<sup>[11]</sup> Wenn man annimmt, dass auch die berechneten Energiewerte verlässlich sind, ergibt sich für die Energie der Dimerisierung,  $2\text{ReO}_2\text{Cl}_3 (C_s) \rightleftharpoons \text{Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_6 (D_{2h})$ , ein Wert von  $\Delta H = -0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Dieser Wert lässt vermuten, dass

[\*] Dipl.-Chem. J. Supel, Prof. Dr. K. Seppelt  
FB Bio/Chem/Pharm, Institut für Chemie  
Anorganische und Analytische Chemie  
Freie Universität Berlin  
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-8385-3310  
E-mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de

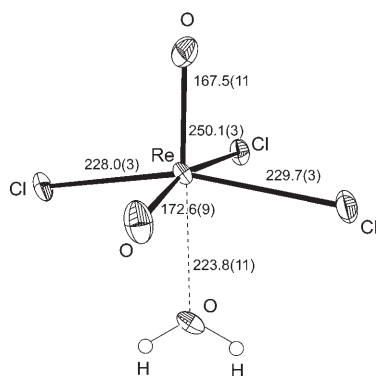
[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

das Monomer ebenfalls zu beobachten ist. In der Tat scheint die Verbindung in  $\text{CCl}_4$ - und  $\text{Cl}_2$ -Lösung bei Raumtemperatur monomer vorzuliegen, da sich das Raman-Spektrum erheblich ändert. Die berechnete Struktur von monomerem  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  ist trigonal-bipyramidal, wobei sich die beiden doppelt gebundenen Sauerstoffatome in äquatorialer Position befinden (Schema 1). Eine quadratisch-pyramidale Struktur sowie eine trigonal-bipyramidale Struktur mit den doppelt gebundenen Sauerstoffatomen in axialer Position entsprechen Übergangszuständen bei deutlich höherer Energie.



**Schema 1.** Berechnete Strukturen von monomerem  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ . Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] sind angegeben.

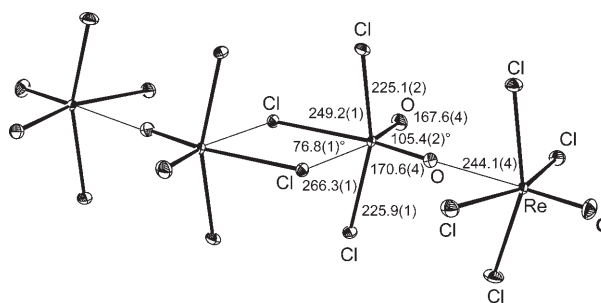
In Gegenwart kleiner Mengen Wasser bildet sich ein Monohydrat (Abbildung 2). Die Eigenheit, trotz der Hydro-



**Abbildung 2.** Das Hydrat  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ORTEP-Darstellung (Schwingsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatompositionen sind angenommen, Abstände in pm.

lyseempfindlichkeit ein fassbares Hydrat zu bilden, hat  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  mit  $\text{ReOCl}_4$  gemein.<sup>[12]</sup> Immer dann, wenn bei zu hoher Reaktionstemperatur größere Mengen  $\text{ReOCl}_4$  als Nebenprodukt auftreten, kristallisiert ein  $(\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4)_2$ -Addukt. Auch dieses enthält ein  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ -Dimer, nun jedoch mit leicht asymmetrischen Chlorbrücken, sowie zwei über Sauerstoffatome koordinierte  $\text{ReOCl}_4$ -Moleküle (Abbildung 3).

Die Präferenz für die Koordinationszahl 6 wird bei Oxidhalogeniden der Nebengruppenelemente oft beobachtet, stärker noch bei den Oxidfluoriden:  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  existiert als fluorverbrücktes Polymer wie auch als fluorverbrücktes cyclisches Tri- und Tetramer,<sup>[13,14]</sup> und die Rheniumatome in  $\text{ReO}_3\text{F}$  erreichen durch Sauerstoff- und Fluorbrücken die Koordinationszahl 6.<sup>[14]</sup> Für  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  ist zu erwarten, dass es sich sowohl in das Kation  $\text{ReO}_2\text{Cl}_2^+$  als auch in das Anion  $\text{cis-ReO}_2\text{Cl}_4^-$  umwandeln lässt.



**Abbildung 3.** Das Addukt  $(\text{ReO}_2\text{Cl}_3)_2 \cdot 2 \text{ReOCl}_4$ , ORTEP-Darstellung (Schwingsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände in pm.

## Experimentelles

### Synthese:

a) 1 mmol (270 mg)  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ , hergestellt nach Lit. [4], wird mit einem 10- bis 15fachen Überschuss (1.3–2 g) an  $\text{AlCl}_3$  versetzt. Beim Mischen ändert sich die Farbe nach Orange. Nach ca. 30 min werden im dynamischen Vakuum alle bei Raumtemperatur flüchtigen Verbindungen in eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Falle überführt. Darauf werden anschließend etwa 3 mL  $\text{CFCl}_3$  kondensiert. Durch langsames Abkühlen der Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  erhält man ca. 100 mg (31%)  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  in Form von großen, orangefarbenen Kristallen, die leicht durch Auslesen von nicht umgesetztem  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  (farblose Plättchen) und  $\text{ReOCl}_4$  (rote Nadeln) getrennt werden können. Schmp.  $35\text{--}38^\circ\text{C}$  unter Rotfärbung, Cl-Analyse [%] ber. für  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ : Cl 32.74%; gef.: Cl 32.95.

b)  $\text{Re}_2\text{O}_7$  und  $\text{AlCl}_3$  werden im Molverhältnis 1:15 gemischt und bei Raumtemperatur geschüttelt. Aufarbeitung wie oben, Ausbeute und Reinheitsgrad fallen jedoch schlechter aus.

c) Auf 0.55 mmol (150 mg)  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  werden in einer Glasampulle 3 g (256 mmol)  $\text{HCl}$ -freies (!)  $\text{BCl}_3$  kondensiert. Kurzes Erwärmen und Mischen bei Raumtemperatur und langsames Abkühlen auf  $-60^\circ\text{C}$  ergibt orangefarbene Kristalle aus einer rotgrünen Lösung von  $\text{BCl}_3$ , Ausb. 175 mg, 97%. Längere Reaktionszeit und Gegenwart von  $\text{HCl}$  führen zur Bildung von  $\text{ReOCl}_4$ , nach Kristallisation in Form dunkelroter Stäbchen gut von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$  zu unterscheiden.

IR-Spektrum (fest, NaCl, Polyethylen):  $\tilde{\nu} = 964.1$  (m),  $934.9$  (s),  $371$   $\text{cm}^{-1}$  (s, br). Berechnete Werte:<sup>[11]</sup> 1013.6 (228), 993.3 (206), 371.5 (125), 365.1 (9.6), 348.7 (1.6) sowie acht weitere Absorptionen im Bereich  $278\text{--}76$   $\text{cm}^{-1}$ . Raman-Spektrum ( $\text{cm}^{-1}$ , im Festkörper): 979 (100), 948 (40), 385 (95), 357 (30), 283 (45), 261 (90), 255 (sh), 180 (sh), 164 (25), 123 (45), 105 (10), 82 (14). Berechnete Werte: 1016.5 (136), 981.9 (76), 366.3 (24.4), 356.1 (0.7), 348.7 (27.2), 266 (24.5), 246.6 (5.4), 245.6 (0.1), 175.1 (0.14), 149.4 (9.7), 122.7 (4.5), 107.2 (2.1), 90.5 (1.1), 46.9 (0.26). Raman-Spektrum ( $\text{cm}^{-1}$ , in  $\text{Cl}_2$ -Lösung): 1000 (40, p), 950 (5, dp), 539, 546 ( $\text{Cl}_2$ ), 400 (100, p), 338 (20, p), 309 (10, dp), 264 (30, dp), 215 (2, dp), 195 (15, dp), 158 (30, p). Berechnete Werte: 1016.7 (48.3, p), 982.2 (14.3, dp), 381.8 (20.8, p), 354.4 (0.0, dp), 321.1 (9.3, p), 292.5 (8.1, p), 272.7 (7.5, dp), 263.9 (9.1, dp), 213.2 (0.2, dp), 191 (1.7, dp), 145.7 (4.0, p), 36.5 (1.3, dp).

Massenspektrum: massenstärkstes Fragment bei  $m/z$  308,  $[\text{Re}^{35}\text{Cl}_3\text{O}]^+$ , nebst Isotopomeren von  $^{185/187}\text{Re}$  und  $^{35/37}\text{Cl}$ .

Kristallstruktur von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ : Ein Kristall wurde bei  $-100^\circ\text{C}$  auf einem Smart-CCD-Diffraktometer vermessen. Volle Kugel,  $2\theta_{\text{max}} = 61^\circ$ , 1800 Schichten im Abstand von  $\omega = 0.3^\circ$ , 8385 gemessene, 822 unabhängige Reflexe. Lösung und Verfeinerung der Struktur mit den SHELX-Programmen.<sup>[15]</sup>  $a = 797.3(1)$ ,  $b = 813.2(1)$ ,  $c = 774.1(1)$  pm,  $Pnnm$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.014$ ,  $wR_2 = 0.039$ .

Kristallstruktur von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Ein bräunlicher, nadelförmiger Kristall wurde wie oben beschrieben vermessen. 3459 gemessene Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 61.0^\circ$ , 1657 unabhängige Reflexe,  $a = 543.4(2)$ ,  $b = 616.9(2)$ ,  $c = 944.5$  pm,  $\alpha = 93.42(1)$ ,  $\beta = 104.39(1)$ ,  $\gamma = 98.0(1)^\circ$ ,  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.067$ ,  $wR_2 = 0.166$ .

Kristallstruktur von  $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$ : Ein schwarzer, nadelförmiger Kristall wurde wie oben beschrieben vermessen. 29579 gemessene Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 83.6^\circ$ , 7210 unabhängige Reflexe,  $a = 615.7(1)$ ,  $b = 1087.7(1)$ ,  $c = 1617.0(2)$  pm,  $\beta = 94.939(4)^\circ$ ,  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.048$ ,  $wR_2 = 0.097$ .

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-416056 ( $\text{ReO}_2\text{Cl}_3$ ), -416057 ( $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), -416053 ( $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$ ) und -416429 ( $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$ ,  $P\bar{1}$ ) angefordert werden.

Eingegangen am 16. Dezember 2005,  
veränderte Fassung am 16. März 2006  
Online veröffentlicht am 21. Juni 2006

**Stichwörter:** Rhenium · Rheniumoxidhalogenide ·  
Strukturaufklärung · Synthesemethoden

- [1] J. H. Canterford, A. B. Wagh, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, 7, 395–399; R. Colton, *Nature* **1962**, 194, 374–375; D. Brown, R. Colton, *J. Chem. Soc.* **1964**, 714–717.
- [2] J. Burgess, C. J. Fraser, I. Haigh, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 501–504; C. J. L. Lock, A. Guest, *Can. J. Chem.* **1971**, 49, 603–610.
- [3] A. Brukl, K. Ziegler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, 65, 916–918.
- [4] K. Dehnicke, W. Liese, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3959–3960.
- [5] W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, R. W. Fischer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2767–2768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2652–2654; W. A. Herrmann, F. E. Kühn, C. C. Romão, M. Kleine, J. Mink, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 47–54.
- [6] H. V. A. Brisco, P. L. Robinson, A. J. Rudge, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1104–1107.
- [7] I. A. Glukhov, N. A. El'manova, S. S. Eliseev, M. T. Temurova, *Zh. Neorg. Khim.* **1974**, 19, 314–318; M. T. Temurova, N. A. El'manova, R. A. Bukharizoda, *Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSR* **1990**, 33, 176–179; A. M. Makhmadmurodov, M. T. Temurova, N. A. El'manova, I. A. Glukhov, *Dokl. Akad. Nauk Tadzh.* **1982**, 25, 225–227.
- [8]  $a = 576.7(1)$ ,  $b = 593.4(1)$ ,  $c = 773.9(1)$  pm,  $\alpha = 70.159(3)$ ,  $\beta = 79.918(3)$ ,  $\gamma = 85.225(3)^\circ$ ,  $P1$ ,  $Z = 1$ ,  $-100^\circ\text{C}$ ,  $R = 0.049$ ,  $wR_2 = 0.11$ , Flack-Parameter 0.047(23). Diese Struktur ist identisch mit der in Lit. [9] publizierten Struktur von  $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$  ( $a = 578$ ,  $b = 602$ ,  $c = 779.2$  pm,  $\alpha = 70.268$ ,  $\beta = 79.669$ ,  $\gamma = 84.99^\circ$ ) nach Transformation der in Lit. [9a] angegebenen Zelle mit (100 0 10 0-1-1). Die Verbindung kommt auch in einer zentrosymmetrischen Kristallform vor:  $a = 521.2(1)$ ,  $b = 876.9(1)$ ,  $c = 1100.2(1)$  pm,  $\alpha = 67.774(4)$ ,  $\beta = 81.311(4)$ ,  $\gamma = 79.973(5)^\circ$ ,  $V = 482.65 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $-100^\circ\text{C}$ ,  $R = 0.023$ ,  $wR_2 = 0.054$ .
- [9] a) A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2419–2421; b) K. I. Petrov, V. V. Kravchenko, D. V. Drobot, V. A. Aleksandrova, *Zh. Neorg. Khim.* **1971**, 16, 1749–1750; c) D. V. Drobot, B. G. Korshunov, V. A. Aleksandrova, *Zh. Neorg. Khim.* **1971**, 16, 2295–2298.
- [10] R. Lössberg, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 1040–1041.
- [11] Verwendete Rechenmethode: B3LYP-ECP- und 6s5p3d-Basisatz für Re vom Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart. Cl, O: Basissatz 6-31+G(d,p), wie im Programm Gaussian implementiert: Gaussian03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [12] P. W. Fraiss, C. J. L. Lock, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 1811–1818.
- [13] N. Le Blond, G. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1245–1249.
- [14] J. Supel, R. Marx, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2979–2986.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1986**; G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.